



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 102 60 743 A1 2004.07.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 60 743.5

(51) Int Cl.⁷: B01J 8/42

(22) Anmeldetag: 23.12.2002

(43) Offenlegungstag: 08.07.2004

(71) Anmelder:
Outokumpu Oyj, Espoo, FI

(72) Erfinder:
Ströder, Michael, Dr., 61267 Neu-Anspach, DE;
Anastasijevic, Nikola, Dr., 63674 Altenstadt, DE;
Willert-Porada, Monika, Prof. Dr., 95448 Bayreuth,
DE; Gerdes, Thorsten, Dr., 95448 Bayreuth, DE

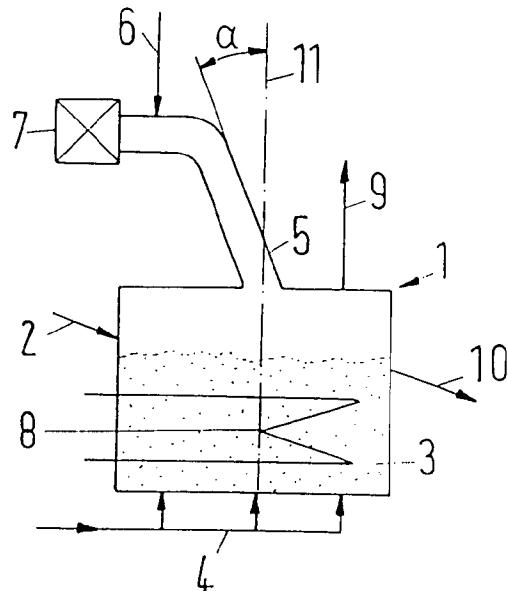
(74) Vertreter:
Keil & Schaafhausen Patentanwälte, 60322
Frankfurt

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren und Anlage zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen in einem Wirbelbett

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen in einem Wirbelbett (3, 3a,), welches sich in einem Wirbelschicht-Reaktor (1, 1a) befindet, bei dem Mikrowellenstrahlung durch mindestens einen Hohlleiter (5) in den Wirbelschicht-Reaktor (1, 1a) eingespeist wird, sowie eine entsprechende Anlage. Um die Effizienz der Mikrowelleneinstrahlung zu verbessern, ist der Einstrahlwinkel der Mikrowellen um einen Winkel von 10° bis 50°, insbesondere 10° bis 20°, zu der Hauptachse (11) des Wirbelschicht-Reaktors (1, 1a) geneigt.



Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen in einem Wirbelbett, welches sich in einem Wirbelschicht-Reaktor befindet, bei dem Mikrowellenstrahlung durch mindestens einen Hohlleiter in den Wirbelschichtreaktor eingespeist wird, sowie eine entsprechende Anlage.

[0002] Es gibt mehrere Möglichkeiten, eine Mikrowellen-Quelle an Wirbelschicht-Reaktoren anzukoppeln. Dazu zählen bspw. ein offener Hohlleiter, eine Schlitzantenne, eine Koppelschleife, eine Blende, eine mit Gas oder einem anderen Dielektrikum gefüllte Koaxialantenne, oder ein mit einem mikrowellentransparenten Stoff (Fenster) abgeschlossener Hohlleiter. Die Art der Auskopplung der Mikrowellen aus der Einspeiseleitung dabei kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen.

[0003] Mikrowellenenergie kann in Hohlleitern theoretisch verlustfrei transportiert werden. Der Hohlleiterquerschnitt ergibt sich als logische Weiterentwicklung eines elektrischen Schwingkreises aus Spule und Kondensator zu sehr hohen Frequenzen hin. Ein solcher Schwingkreis kann theoretisch ebenfalls verlustfrei betrieben werden. Bei einer starken Erhöhung der Resonanzfrequenz wird aus der Spule eines elektrischen Schwingkreises eine halbe Wicklung, die der einen Seite des Hohlleiterquerschnittes entspricht. Der Kondensator wird zu einem Plattenkondensator, der ebenfalls zwei Seiten des Hohlleiterquerschnittes entspricht. Im Realfall verliert ein Schwingkreis Energie durch den ohmschen Widerstand in Spule und Kondensator. Der Hohlleiter verliert Energie durch den ohmschen Widerstand in der Hohlleiterwand.

[0004] Aus einem elektrischen Schwingkreis kann man Energie abzweigen, indem man einen zweiten Schwingkreis ankoppelt, der dem ersten Energie entzieht. Analog kann durch Anflanschen eines zweiten Hohlleiters an einen ersten Hohlleiter aus diesem Energie ausgekoppelt werden (Hohlleiterübergang). Wird der erste Hohlleiter hinter der Einkopplungsstelle durch einen Kurzschlusschieber abgesperrt, kann sogar die gesamte Energie auf den zweiten Hohlleiter umgeleitet werden.

[0005] Die Mikrowellenenergie in einem Hohlleiter wird durch die elektrisch leitfähigen Wände eingeschlossen. In den Wänden fließen Wandströme und im Hohlleiterquerschnitt existiert ein elektromagnetisches Feld, dessen Feldstärke mehrere 10 KV pro Meter betragen kann. Wird nun ein elektrisch leitfähiger Antennenstab in den Hohlleiter gesteckt, kann dieser die Potentialdifferenz des elektromagnetischen Feldes direkt ableiten und bei geeigneter Form an seinem Ende auch wieder abstrahlen (Antennen- oder Stiftauskopplung). Ein Antennenstab, der durch eine Öffnung in den Hohlleiter eintritt und an einer anderen Stelle die Hohlleiterwand berührt, kann weiterhin Wandströme direkt aufnehmen und ebenfalls an seinem Ende abstrahlen. Wird der Hohlleiter hinter der Antenneneinkopplung durch einen Kurzschlusschieber abgesperrt, so kann auch in diesem Fall die gesamte Energie aus dem Hohlleiter in die Antenne umgeleitet werden.

[0006] Wenn die Feldlinien der Wandströme in Hohlleitern durch Slitze unterbrochen werden, so tritt durch diese Slitze Mikrowellenenergie aus dem Hohlleiter aus (Slitzauskopplung), da die Energie nicht in der Wand weiterfließen kann. Die Wandströme in einem Rechteckhohlleiter fließen auf der Mitte der breiten Hohlleiterseite parallel zur Mittellinie und auf der Mitte der schmalen Hohlleiterseite quer zur Mittellinie. Querschlüsse in der Breitseite und Längsschlüsse in der schmalen Seite koppeln daher Mikrowellenstrahlung aus Hohlleitern aus.

[0007] Mikrowellenstrahlung kann in elektrisch leitfähigen Hohlprofilen unterschiedlichster Geometrie geleitet werden, solange gewisse Mindestabmessungen nicht unterschritten werden. Die genaue Berechnung der Resonanzbedingungen ist mathematisch recht aufwendig, da letztlich die Maxwell-Gleichungen (instationäre, nichtlineare Differentialgleichungen) mit den entsprechenden Randbedingungen gelöst werden müssen. Im Falle eines rechteckigen oder runden Hohlleiterquerschnittes lassen sich die Gleichungen aber soweit vereinfachen, dass sie analytisch lösbar sind und daher Probleme bei der Auslegung von Hohlleitern anschaulicher werden und einfacher lösbar sind. Deshalb, und aufgrund der relativ einfachen Herstellbarkeit werden industriell nur Rechteckhohlleiter und Rundhohlleiter eingesetzt, die auch erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden. Die hauptsächlich verwendeten Rechteckhohlleiter sind in der angelsächsischen Literatur genormt. Diese Normmaße wurden in Deutschland übernommen, weshalb teilweise ungerade Abmessungen auftreten. In der Regel sind alle industriellen Mikrowellenquellen der Frequenz 2,45 GHz mit einem Rechteckhohlleiter des Typs R26 ausgestattet, der einen Querschnitt von 43×86 mm aufweist. In Hohlleitern gibt es unterschiedliche Schwingungszustände: Bei dem transversalen elektrischen Mode (TE-Mode) liegt die elektrische Feldkomponente quer zur Hohlleiterrichtung und die magnetische Komponente in Hohlleiterrichtung. Bei dem transversalen magnetischen Mode (TM-Mode) liegt die magnetische Feldkomponente quer zur Hohlleiterrichtung und die elektrische Komponente in Hohlleiterrichtung. Beide Schwingungszustände können in allen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Modenzahlen auftreten (z.B. TE-1-1, TM-2-0).

[0008] Ein Verfahren zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen ist aus der US 5,972,302 bekannt, wobei man sulfidisches Erz einer durch Mikrowellen unterstützten Oxidation unterwirft. Hierbei geht es vor allem um die Röstung von Pyrit im Wirbelbett, wobei die in das Wirbelbett geleiteten Mikrowellen die Bil-

dung von Hämatit und Elementarschwefel begünstigen und die SO₂-Bildung unterdrücken. Man arbeitet hierbei in einem stationären Wirbelbett, welches von der direkt darüber befindlichen Mikrowellen-Quelle angestrahlt wird. Dabei kommt die Mikrowellen-Quelle oder aber die Eintrittstelle der Mikrowellen zwangsläufig mit den aus dem Wirbelbett aufsteigenden Gasen, Dämpfen und Stäuben in Berührung.

[0009] In der EP 0 403 820 B1 wird ein Verfahren zum Trocknen von Stoffen in einer Wirbelschicht beschrieben, bei dem die Mikrowellen-Quelle außerhalb der Wirbelschicht angeordnet ist und die Mikrowellen mittels Hohlleiter in die Wirbelschicht eingeleitet werden. Dabei kommt es häufig zu Reflexionen von Mikrowellenstrahlung an den zu wärmenden Feststoffen, wodurch der Wirkungsgrad verringert und die Mikrowellen-Quelle möglicherweise beschädigt wird. Außerdem kommt es bei offenen Mikrowellen-Hohlleitern auch zu Staubablagerungen in dem Hohlleiter, die einen Teil der Mikrowellenstrahlung absorbieren und die Mikrowellen-Quelle beschädigen können. Dies kann durch mikrowellentransparente Fenster vermieden werden, die den Hohlleiter zwischen dem Reaktor und der Mikrowellenquelle abschließen. Allerdings führen in diesem Fall Ablagerungen auf dem Fenster zu einer Beeinträchtigung der Mikrowellenstrahlung.

Beschreibung der Erfindung

[0010] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, die Einspeisung von Mikrowellen in eine stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht effizienter zu gestalten und die Mikrowellen-Quelle besser zu schützen.

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art im Wesentlichen dadurch gelöst, dass der Einstrahlwinkel der Mikrowellen um einen Winkel von 10° bis 50°, besonders bevorzugt jedoch zwischen 10° und 20°, zu der Hauptachse des Wirbelschichtreaktors geneigt ist. Erfindungsgemäß kann der Einstrahlwinkel α auch variabel einstellbar sein.

[0012] Elektromagnetische Wellen sind Querwellen, haben also eine Polarisationsrichtung, wobei die Richtung der elektrischen Feldstärke parallel zum Senderdipol, die der magnetischen Erregung senkrecht dazu ist. Um möglichst viel Energie der Mikrowellen in die zu erregenden Stoffe einzuleiten, muss der Reflexionsgrad möglichst gering gehalten werden. Der Reflexionsgrad ist bekannterweise vom Einfallswinkel, von der Brechzahl des zu erregenden Stoffes und von der Polarisationsrichtung abhängig. Da die zu erregenden Stoffe in der Wirbelschicht Erze, Recycling-Stoffe oder Abfallstoffe sind, die in der Wirbelschicht entweder uneben auf einem Rost liegen oder mit eingeströmtm Gas im Reaktorraum zirkulieren, gibt es keine eindeutige Fläche, auf die die Mikrowellenstahlen auftreffen. Bei der Einleitung von Mikrowellen aus mehreren Mikrowellen-Quellen bilden die reflektierten Mikrowellen im Reaktorraum stehende Wellen mehrfacher Moden. Diese Moden entstehen auch bei Mikrowellen aus nur einer Mikrowellen-Quelle, da die Mikrowellen an der Wand des Reaktors in verschiedene Richtungen reflektiert werden. Diese Mikrowellen verstärken einander durch Vergrößerung der Amplitude in einigen Bereichen, und heben sich in anderen Bereichen wieder auf. Damit wird eine Vielzahl von stehenden Wellen erzeugt. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass insbesondere bei einem Einstrahlwinkel der Mikrowellen von 10 bis 20 Grad zur Hauptachse des Reaktors die geringste Reflexion und damit der größte Wirkungsgrad zu erzielen ist. Unter der Hauptachse des Reaktors ist dabei insbesondere die vertikale Symmetriearchse zu verstehen. Damit ist gleichzeitig auch die Reflexion auf die Mikrowellen-Quelle am geringsten. Außerdem ist die Mikrowellen-Quelle zum Schutz außerhalb der stationären oder zirkulierenden Wirbelschicht angeordnet, wobei die Mikrowellenstrahlung durch mindestens einen Hohlleiter in den Wirbelschicht-Reaktor eingespeist wird.

[0013] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird zusätzlich ein Gasstrom durch den Hohlleiter in den Wirbelschicht-Reaktor eingespeist, der auch zur Mikrowelleneinstrahlung verwendet wird. Die Einkopplung der Mikrowellenstrahlung und gleichzeitig des Sekundärstromes unter einem Winkel von 10° bis insbesondere 20° in den Wirbelschicht-Reaktor hat sich als besonders günstig erwiesen, da in diesem Winkelbereich zum einen die rücklaufende Mikrowellenleistung minimal ist und zum anderen keine Staubablagerungen im Hohlleiter beobachtet werden. Der Wirkungsgrad der Beheizung und die Betriebssicherheit sind in diesem Bereich damit am höchsten. Abhängig von den Eigenschaften des fluidisierten Wirbelbettes können jedoch auch Einstrahlwinkel zwischen 20° und 50° apparativ sinnvoll sein. Durch den zusätzlichen kontinuierlichen Gasstrom aus dem Hohlleiter wird zuverlässig vermieden, dass Staub oder Prozessgasse in den Hohlleiter eintreten, sich bis zur Mikrowellen-Quelle ausbreiten und diese beschädigen oder Feststoffablagerungen im Hohlleiter ausbilden. Daher kann erfindungsgemäß auf mikrowellentransparente Fester in dem Hohlleiter zur Abschirmung der Mikrowellen-Quelle verzichtet werden, wie sie im Stand der Technik üblich sind. Bei diesen besteht nämlich das Problem, dass Ablagerungen von Staub oder anderen Feststoffen auf dem Fenster die Mikrowellenstrahlung beeinträchtigen und teilweise absorbieren können. Daher sind die erfindungsgemäß offenen Hohlleiter von besonderem Vorteil.

[0014] Eine Verbesserung des Verfahrens wird erreicht, wenn der durch den Hohlleiter eingespeiste Gasstrom Gase enthält, die mit dem Wirbelbett reagieren und im Falle eines zirkulierenden Wirbelschicht-Reaktors sogar für eine zusätzliche Fluidisierung des Wirbelbettes genutzt werden können. Es wird also ein Teil des Gases, das bisher durch andere Zuführleitungen in die Wirbelschicht eingeleitet wurde, zur Entstaubung des

Hohlleiters verwendet. Dadurch kann auch auf die Bereitstellung von neutralem Spülgas verzichtet werden. [0015] Eine weitere Verbesserung ergibt sich, wenn erfindungsgemäß der durch den Hohlleiter eingespeiste Gasstrom eine Temperaturdifferenz zu den in dem Wirbelschicht-Reaktor befindlichen Gasen und Feststoffen hat. Damit kann gezielt, je nach gewünschtem Effekt, zusätzliche Wärme in das Wirbelbett eingeleitet oder das Wirbelbett gekühlt werden.

[0016] Die thermische Behandlung kann nicht nur in einem stationären, sondern auch in einem zirkulierenden Wirbelbett (zirkulierende Wirbelschicht) erfolgen, wobei die Feststoffe kontinuierlich zwischen einem Wirbelschicht-Reaktor, einem mit dem oberen Bereich des Wirbelschicht-Reaktors verbundenen Feststoff-Abscheider und einer den Feststoff-Abscheider mit dem unteren Bereich des Wirbelschicht-Reaktors verbindenden Rückführleitung umlaufen. Üblicherweise beträgt die pro Stunde umlaufende Feststoffmenge mindestens das Dreifache der in dem Wirbelschicht-Reaktor befindlichen Feststoffmenge.

[0017] Ein weiterer Vorteil ergibt sich dadurch, dass durch den kontinuierlichen Gasstrom durch den Hohlleiter Feststoff-Ablagerungen im Hohlleiter vermieden werden. Diese Feststoffablagerungen verändern in unerwünschter Weise den Querschnitt des Hohlleiters und nehmen einen Teil der Mikrowellen-Energie auf, die für die Feststoffe im Wirbelbett ausgelegt war. Durch die Energieaufnahme im Hohlleiter erwärmt sich dieser sehr stark, wodurch das Material einem starken thermischen Verschleiß unterliegt. Außerdem bewirken Feststoff-Ablagerungen im Hohlleiter unerwünschte Rückkopplungen auf die Mikrowellen-Quelle.

[0018] Bei einer zirkulierenden Wirbelschicht ergibt sich eine Verbesserung des bisherigen Verfahrens, wenn die Mikrowellen-Quelle mit der Sekundärbegasung der Ringleitung kombiniert wird. Dabei wird die Mikrowellenstrahlung im bevorzugten Einstrahlwinkel in den Reaktor geleitet und gleichzeitig der Hohlleiter für die Sekundärbegasung verwendet.

[0019] Als Mikrowellen-Quellen, d.h. als Quellen für die elektromagnetischen Wellen, eignen sich z.B. ein Magnetron oder Klystron. Ferner können Hochfrequenzgeneratoren mit entsprechenden Spulen oder Leistungstransistoren eingesetzt werden. Die Frequenzen der von der Mikrowellen-Quelle ausgehenden elektromagnetischen Wellen liegen üblicherweise im Bereich von 300 MHz bis 30 GHz. Vorzugsweise werden die ISM-Frequenzen 435 MHz, 915 MHz und 2,45 GHz verwendet. Die optimalen Frequenzen werden zweckmäßigerweise für jeden Anwendungsfall im Probebetrieb ermittelt.

[0020] Der Hohlleiter besteht erfindungsgemäß ganz oder weitgehend aus elektrisch leitendem Material, z.B. Kupfer. Die Länge des Hohlleiters liegt im Bereich von 0,1 bis 10 m. Der Hohlleiter kann gerade oder gebogen ausgeführt sein. Bevorzugt werden hierfür Profile mit rundem oder rechteckigem Querschnitt verwendet, wobei die Abmessungen insbesondere an die verwendete Frequenz angepasst sind.

[0021] Die Temperaturen im Wirbelbett liegen bspw. im Bereich von 150 bis 1200 °C, und es kann sich empfehlen, zusätzliche Wärme, z.B. durch indirekten Wärmeaustausch, in das Wirbelbett einzubringen. Für die Temperaturmessung im Wirbelbett eignen sich isolierte Messfühler, Strahlungspyrometer oder faseroptische Sensoren.

[0022] Die Gasgeschwindigkeiten in dem Hohlleiter werden erfindungsgemäß so eingestellt, dass die Partikel-Froude-Zahlen im Hohlleiter im Bereich zwischen 0,1 und 100 liegen. Dabei sind die Partikel-Froude-Zahlen wie folgt definiert:

$$Fr_p = \frac{u}{\sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} * d_p * g}}$$

mit

u = effektive Geschwindigkeit der Gasströmung in m/s

ρ_s = Dichte der in den Hohlleiter eindringenden Feststoffpartikel bzw. Prozessgase in kg/m³

ρ_f = effektive Dichte des Spülgases im Hohlleiter in kg/m³

d_p = mittlerer Durchmesser der beim Reaktorbetrieb vorliegenden Partikel des Reaktorinventars (bzw. der sich bildenden Teilchen) in m g = Gravitationskonstante in m/s².

[0023] Um das Eindringen von Feststoffpartikeln oder entstehenden Prozessgasen aus dem Reaktor in den Hohlleiter zu verhindern, strömt als Spülgas dienendes Gas durch den Hohlleiter. Feststoffpartikel können bspw. in dem Reaktor vorhandene Staubpartikel oder auch die behandelten Feststoffe sein. Prozessgase entstehen bei den im Reaktor ablaufenden Prozessen. Durch die Vorgabe bestimmter Partikel-Froude-Zahlen wird erfindungsgemäß bei der Einstellung der Gasgeschwindigkeiten das Dichteverhältnis der eindringenden Feststoffpartikel bzw. Prozessgase zu dem Spülgas berücksichtigt, das neben der Geschwindigkeit des Spülgastroms entscheidend dafür ist, ob der Spülgastrom die eindringenden Teilchen mitreißen kann oder nicht. Dadurch kann verhindert werden, dass Stoffe in den Hohlleiter eindringen. Für die meisten Anwendungsfälle wird eine Partikel-Froude-Zahl zwischen 2 und 30 bevorzugt.

[0024] Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden körnigen Feststoffen kann es sich z.B. um Erze und insbesondere sulfidische Erze handeln, die z.B. für die Gewinnung von Gold, Kupfer oder

Zink vorbereitet werden. Ferner kann man Recycling-Stoffe, z.B. zinkhaltiges Wälzoxid oder Abfallstoffe, der thermischen Behandlung im Wirbelbett unterwerden. Wenn man sulfidische Erze, wie z.B. goldhaltigen Arsenopyrit, dem Verfahren unterzieht, wird das Sulfid zu Oxid umgewandelt und dabei bei geeigneter Verfahrensführung bevorzugt elementarer Schwefel und nur geringe Mengen SO₂ gebildet. Das erfindungsgemäße Verfahren lockert die Struktur des Erzes in günstiger Weise auf, so dass die anschließende Goldlaugung zu verbesserten Erträgen führt. Das durch die thermische Behandlung bevorzugt gebildete Arsen-Eisen-Sulfid (Fe-AsS) ist problemlos deponierbar. Es ist zweckmäßig, dass die zu behandelnden Feststoffe mindestens teilweise die verwendete elektromagnetische Strahlung absorbieren und damit das Bett erwärmen. Erstaunlicherweise hat sich gezeigt, dass insbesondere bei hohen Feldstärken behandeltes Material leichter gelaugt werden kann. Häufig lassen sich auch andere verfahrenstechnische Vorteile realisieren, wie z.B. verkürzte Verweilzeiten oder Absenkung erforderlicher Prozesstemperaturen.

[0025] Die Feststoffe können erfindungsgemäß auch durch mindestens zwei aufeinandertfolgende Wirbelschicht-Reaktoren geführt werden, bspw. zwei mit Wehren oder Trennwänden voneinander abgetrennte Wirbelkammern, in denen sich die stationären Wirbelschichten befinden und in die aus Hohlleitern kommende elektromagnetische Wellen eingespeist werden. Dabei kann sich der Feststoff als Wanderbett aus einem Wirbelschicht-Reaktor in den benachbarten Wirbelschicht-Reaktor bewegen. Eine Variante besteht darin, dass zwischen zwei Wirbelkammern der beiden benachbarten Wirbelschicht-Reaktoren eine mit den Wirbelkammern verbundene Zwischenkammer angeordnet ist, die ein Wirbelbett aus körnigen Feststoffen enthält, wobei der Zwischenkammer kein Hohlleiter zugeordnet ist. Eine andere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass zur Trennung von beiden Wirbelkammern eine Trennwand mit der Öffnung im Bodenbereich verwendet wird.

[0026] Besonders vorteilhaft können die Betriebsbedingungen, insbesondere Temperatur, Fluidisierungsgas-Zusammensetzung, Energieeintrag und/oder Fluidisierungsgeschwindigkeit, für jeden von mehreren Wirbelschicht-Reaktoren unterschiedlich vorgebar sein. Bei einem Wirbelbett oder mehreren aufeinanderfolgenden Wirbelbetten können die Feststoffe so bspw. zunächst durch eine Vorwärmkammer geleitet werden, die dem ersten Wirbelbett vorgeschaltet ist. Ferner kann dem letzten der thermischen Behandlung dienenden Wirbelbett eine Kühlkammer nachgeschaltet sein, um das Feststoffprodukt abzukühlen.

[0027] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Anlage insbesondere zur Durchführung des vorbeschriebenen Verfahrens zur thermischen Behandlung von körnigen Feststoffen in einem Wirbelbett. Eine erfindungsgemäße Anlage weist einen Wirbelschicht-Reaktor, eine außerhalb des Wirbelschicht-Reaktors angeordnete Mikrowellen-Quelle und einen Hohlleiter zum Einspeisen der Mikrowellenstrahlung in den Wirbelschicht-Reaktor auf, wobei der Hohlleiter um einen Winkel von 10° bis 50°, insbesondere 10° bis 20°, zu der Hauptachse des Wirbelschicht-Reaktors geneigt ist.

[0028] Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Anwendungsbeispielen und der Zeichnung. Dabei gehören alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination zum Gegenstand der Erfindung, unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0029] Es zeigen:

[0030] **Fig. 1** die thermische Behandlung körniger Feststoffe in einem stationären Wirbelbett in schematischer Darstellung;

[0031] **Fig. 2** eine Verfahrensvariante mit einer zirkulierenden Wirbelschicht und

[0032] **Fig. 3, 4, 5** Verfahrensvarianten mit mehreren stationären Wirbelbetten.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0033] In **Fig. 1** ist eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen in einer auch als Wirbelbett bezeichneten stationären Wirbelschicht **3** dargestellt.

[0034] Die Anlage weist einen Wirbelschicht-Reaktor **1** auf, in den durch eine Leitung **2** zu behandelnde körnige Feststoffe eingeleitet werden. Dort bilden die Feststoffe in einer Kammer ein stationäres Wirbelbett **3** aus, das von einem Fluidisierungsgas, bspw. Luft, durchströmt wird. Dazu wird das Fluidisierungsgas von unten durch einen Gasverteiler **4** in das Wirbelbett **3** geleitet. Im oberen Bereich des Wirbelschicht-Reaktors **1** ist an die Kammer mit der stationären Wirbelschicht **3** ein offener Hohlleiter **5** angeschlossen, der zu einer Mikrowellen-Quelle **7** führt. Der Hohlleiter **5** ist um einen Winkel α von 10° bis 20° Grad zur senkrechten Hauptachse **11** des Wirbelschicht-Reaktors **1** geneigt. Die von der Mikrowellen-Quelle **7** ausgehenden elektromagnetischen Wellen werden durch den Hohlleiter **5** geleitet und in die Kammer des Wirbelschicht-Reaktors **1** eingespeist. Sie tragen zumindest teilweise zum Aufheizen des Wirbelbettes **3** bei. Ferner wird durch eine Leitung **6** seitlich

Spülgas, z.B. Luft oder Stickstoff, in den Hohlleiter **5** eingespeist, das in den Wirbelschichtreaktor weiterströmt und das Eintreten von Staub oder Prozessgasen aus der Kammer mit dem stationären Wirbelbett **3** in den Hohlleiter **5** verhindert. Auf diese Weise werden die Mikrowellen-Quelle **7** vor einer Beschädigung geschützt und gleichzeitig Mikrowellen absorbierende Schmutzablagerungen in dem Hohlleiter **5** verhindert, ohne dass der offene Hohlleiter **5** durch ein für Mikrowellen transparentes Fenster verschlossen werden muss. Durch den Neigungswinkel werden Reflexionen der in den Wirbelschicht-Reaktor **1** eingespeisten Mikrowellen stark verringert, so dass die elektromagnetische Strahlung besser von den Feststoffen absorbiert wird und der Wirkungsgrad der Anlage und des Verfahrens steigt.

[0035] Sofern für den Prozess erforderlich, kann zusätzlich eine Beheizung des stationären Wirbelbetts **3** durch einen in dem Wirbelbett **3** angeordneten Wärmeaustauscher **8** erfolgen. Gebildete Gase und Dämpfe verlassen die Kammer des Wirbelschicht-Reaktors **1** durch eine Leitung **9** und werden einer nicht dargestellten, an sich bekannten Kühlung und Entstaubung zugeführt. Die behandelten körnigen Feststoffe zieht man durch die Austragsleitung **10** aus dem Wirbelschicht-Reaktor **1** ab.

[0036] In **Fig. 2** ist der Wirbelschicht-Reaktor **1** als Reaktor mit einem zirkulierenden Wirbelbett (Wirbelschicht) ausgeführt. Die zu behandelnden Feststoffe werden über die Leitung **2** in den Wirbelschicht-Reaktor **1** geleitet und von in den Wirbelschicht-Reaktor **1** eingeleiteten Fluidisierungsgas mitgerissen, wodurch sich die zirkulierende Wirbelschicht ausbildet. Die Feststoffe werden dann zumindest teilweise mit dem Gas durch einen Kanal **18** aus dem Wirbelschicht-Reaktor **1** ausgetragen und in einen Feststoff-Abscheider **12** geführt. Die darin abgeschiedenen Feststoffe werden zumindest teilweise durch eine Rückführleitung **13** in den unteren Bereich der zirkulierenden Wirbelschicht des Wirbelschicht-Reaktors **1** rezirkuliert. Ein Teil der Feststoffe kann auch durch die Austragsleitung **14** ausgeschleust werden. Grobe Feststoffe, die sich unten in dem Wirbelschicht-Reaktor **1** ablagern, können durch eine Abzugsleitung **15** aus dem Reaktor **1** entfernt werden. Das Fluidisierungsgas zur Bildung der zirkulierenden Wirbelschicht, z.B. Luft, wird durch eine Leitung **4a** an den Wirbelschicht-Reaktor **1** herangeführt und gelangt zunächst in eine Verteilkammer **4b**, bevor es durch einen Rost **4c** in den Wirbelschicht-Reaktor **1** einströmt, den eingetragenen insbesondere feinkörnigen Feststoff mitreißt und als Wirbelbett eine zirkulierende Wirbelschicht ausbildet.

[0037] Ein Hohlleiter **5** verbindet eine Mikrowellen-Quelle **7** mit der Kammer des Wirbelschicht-Reaktors **1**, durch den wie in der Anlage gemäß **Fig. 1** Mikrowellen zur Erwärmung der körnigen Feststoffe in den Mikrowellen-Reaktor **1** eingespeist werden. Zusätzlich durchströmt Spülgas aus einer Sekundärabgasung **6** den Hohlleiter **5**, um den Eintritt von Schmutz sowie Ablagerungen in dem Hohlleiter **5** zu vermeiden. Der Hohlleiter **5** ist um einen Winkel α von 10° bis 20° zur Hauptachse **11** des Wirbelschicht-Reaktors **1** geneigt, um Reflexionen der eingestrahlten Mikrowellen an den Feststoffen zu minimieren und in Verbindung mit dem Gasstrom Staubablagerungen in dem Hohlleiter **5** zu vermeiden. Die Mikrowellen-Quelle **7** ist hinter einer Abwinklung des Hohlleiters **5** angeordnet, in der dieser gegenüber seiner Längsachse in etwa um den Winkel α abknickt. Die an eine nicht dargestellte Ringleitung angeschlossene Sekundärabgasung **6** trifft in dieser Abwinklung im wesentlichen axial auf den Hohlleiter **5**.

[0038] Auch im vorliegenden Fall kann der Innenbereich der Kammer wieder mit einem oder mehreren Wärmeaustauschern zum zusätzlichen Beheizen der körnigen Feststoffe versehen sein, was in **Fig. 2** der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt wurde.

[0039] Staubhaltiges Gas verlässt den Feststoff-Abscheider **12** durch die Leitung **9** und wird zunächst in einem Abhitzekessel **16** gekühlt, bevor es durch eine Entstaubung **17** geführt wird. Dabei kann abgesiedener Staub entweder aus dem Verfahren entfernt oder durch eine nicht dargestellte Leitung zurück in die Kammer des Wirbelschicht-Reaktors **1** geführt werden.

[0040] Gemäß **Fig. 3** sind zwei stationäre Wirbelschicht-Reaktoren **1** und **1a** aufeinanderfolgend angeordnet, wobei sich zwischen den Kammern der beiden Reaktoren **1** und **1a** eine Zwischenkammer **1c** befindet. In allen drei Kammern bilden die Feststoffe ein stationäres Wirbelbett **3**, **3a**, das von Fluidisierungsgas durchströmt wird. Das Fluidisierungsgas wird für jede Kammer jeweils durch eine eigene Leitung **4a** herangeführt. Die zu behandelnden körnigen Feststoffe treten durch die Leitung **2** in den ersten Wirbelschicht-Reaktor **1** ein und fertig behandelte Feststoffe verlassen den zweiten Wirbelschicht-Reaktor **1a** durch die Austragsleitung **10**. Vom oberen Bereich der Kammer des ersten Reaktors **1** reicht eine erste Wand **19** nach unten. Sie ist jedoch nicht bis zum Boden geführt, so dass im Bodenbereich eine Öffnung **20** frei bleibt, durch welche Feststoffe vom ersten Wirbelbett **3** in das Wirbelbett **3a** der Zwischenkammer **1c** gelangen können. Die Zwischenkammer **1c** reicht bis zu einer wehrartigen zweiten Wand **21**, über die hinweg die Feststoffe vom Wirbelbett **3a** der Zwischenkammer **1c** in die Kammer des zweiten Wirbelschicht-Reaktors **1a** bewegt werden. An die Kammern der beiden Reaktoren **1** und **1a** sind entsprechend den Anlagen gemäß **Fig. 1** und **2** jeweils Hohlleiter **5** mit Spülluftleitungen **6** und Mikrowellen-Quellen **7** angeschlossen, die um einen Winkel α zwischen 10° und 20° gegen die senkrechte Hauptachse **11** geneigt sind. Die Hauptachsen der Reaktoren **1** und **1a** sind jeweils senkrecht ausgerichtet und liegen parallel, so dass in der Zeichnung lediglich eine Hauptachse eingezeichnet ist. Dabei ist der Einstrahlwinkel α in den ersten Reaktor **1** von dem Einstrahlwinkel α in den zweiten Reaktor **1a** verschieden. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn bspw. Mikrowellen unterschiedlicher Frequenz in die verschie-

denen Kammern eingestrahlt werden. Natürlich kann gemäß der vorliegenden Erfindung auch vorgesehen sein, dass die beiden Einstrahlwinkel α für beide Reaktoren 1, 1a gleich sind. In den Kammern der Reaktoren 1 und 1a können zusätzlich Wärmeaustauschelemente 8 angeordnet sein.

[0041] Der Gasraum 22 über dem Wirbelbett 3 des ersten Wirbelschicht-Reaktors 1 ist von dem Gasraum 23, der zu der Kammer des zweiten Reaktors 1a und der Zwischenkammer 1c gehört, durch die vertikale Wand 19 getrennt. Für die Gasräume 22, 23 existieren separate Gasabzugsleitungen 9 und 9a. Dadurch können in den Kammern der Reaktoren 1 und 1a unterschiedliche Bedingungen aufrechterhalten werden, insbesondere können unterschiedliche Temperaturen herrschen oder unterschiedliche Fluidisierungsgase durch die getrennten Gaszuführleitungen 4a zugeführt werden. Ferner können die beiden Mikrowellen-Quellen 7 unterschiedlich ausgestaltet sein und verschiedene Aufgaben erfüllen. Insbesondere können Mikrowellen verschiedener Frequenz oder Energie erzeugt und durch die Hohlleiter 5 eingespeist werden.

[0042] Gemäß Fig. 4 sind zwei stationäre Wirbelschicht-Reaktoren 1 und 1a ohne Zwischenkammer unmittelbar aufeinanderfolgend angeordnet, wobei sich zwischen beiden eine Trennwand 19 befindet. In den Kammern der beiden Reaktoren 1, 1a bilden die Feststoffe ein stationäres Wirbelbett 3, 3a aus, das durch Fluidisierungsgas aus mehreren, nebeneinander angeordneten Leitungen 4a fluidisiert wird. Die zu behandelnden körnigen Feststoffe werden dem ersten Wirbelschicht-Reaktor 1 durch die Leitung 2 zugeführt und die behandelten Feststoffe verlassen den Wirbelschicht-Reaktor 1a durch die Austragsleitung 10. Vom oberen Bereich der Kammer des ersten Reaktors 1 reicht eine erste Wand 19 nach unten, die jedoch nicht bis zum Boden geführt ist, so dass im Bodenbereich eine Öffnung 20 frei bleibt, durch welche Feststoffe vom ersten Wirbelbett 3 in das Wirbelbett 3a des zweiten Wirbelschicht-Reaktors 1a gelangen können. Zu den beiden Kammern der Reaktoren 1 und 1a führen jeweils Hohlleiter 5, die an Mikrowellen-Quellen 7 angeschlossen sind. Durch diese offenen Hohlleiter werden nach dem bei den bisherigen Ausführungsformen bereits beschriebenen Prinzip Mikrowellen in die beiden Reaktoren 1, 1a eingespeist, um die zu behandelnden Feststoffe, welche die Mikrowellenstrahlung absorbieren, zu erhitzen und die notwendigen Prozesstemperaturen zu erreichen. Die Hohlleiter 5 sind wiederum um ihre jeweiligen Einstrahlwinkel α zwischen 10° und 20° gegen die Hauptachsen 11 der beiden Reaktoren 1, 1a geneigt. Während der Mikrowelleneinstrahlung strömt durch Spülleitungen 6 gleichzeitig Spülgas in die Hohlleiter 5 ein, um in diesen Ablagerungen zu vermeiden. In den Kammern der Reaktoren 1 und 1a können zusätzlich Wärmeaustauschelemente 8 angeordnet sein.

[0043] Der Gasraum 22 über dem Wirbelbett 3 des ersten Wirbelschicht-Reaktors 1 ist vom Gasraum 23, der zur Kammer des zweiten Reaktors 1a gehört, durch die vertikale Wand 19 getrennt. Es existieren separate Gasabzugsleitungen 9 und 9a. Dadurch können in den verschiedenen Reaktorkammern 1 und 1a unterschiedliche Bedingungen aufrechterhalten werden, insbesondere können die Temperaturen oder die Gasphasenzusammensetzung unterschiedlich sein. Auch können unterschiedliche Fluidisierungsgase durch die jeweiligen Leitungen 4a zugeführt werden. Ferner können die beiden Mikrowellen-Quellen 7 unterschiedlich ausgestaltet sein und verschiedene Aufgaben erfüllen.

[0044] Bei der Anordnung gemäß Fig. 5 treten die zu behandelnden Feststoffe, die in der Leitung 2 herangeführt werden, zunächst in eine Vorkammer 31 ein und gelangen durch eine erste Zwischenkammer 32 in den ersten Wirbelschicht-Reaktor 1. Aus diesem treten die Feststoffe dann durch eine zweite Zwischenkammer 1c in den zweiten Wirbelschicht-Reaktor 1a und schließlich durch die dritte Zwischenkammer 33 in eine Kühlkammer 34 ein, bevor die behandelten und gekühlten Feststoffe durch die Austragsleitung 10 abgezogen werden. In die Kammern der Wirbelschicht-Reaktoren 1 und 1a münden jeweils Hohlleiter 5 mit zugehörigen, nicht dargestellten Mikrowellen-Quellen, um nach dem bereits beschriebenen Prinzip Mikrowellen in die Reaktoren 1 und 1a einzuspeisen. Die Hohlleiter sind dabei auch hier in einem Winkel α von 10° bis 20° zur Hauptachse 11 der Wirbelschichtreaktoren 1, 1a geneigt ausgeführt. In allen Kammern befinden sich stationäre Wirbelbetten, denen man Fluidisierungsgas durch für jede Kammer getrennte Gaszuführleitungen 4a zuführt. Die Abgase treten durch entsprechende Leitungen 9 aus.

[0045] In der Kühlkammer 34 befindet sich im Wirbelbett eine Kühleinrichtung 35 zum indirekten Wärmeaustausch, deren Kühlfluid, z.B. Kühlwasser, in der Kühleinrichtung 35 erwärmt und dann durch die Leitung 36 zum Wärmeaustauscher 37 in der Vorwärmkammer 31 geführt wird. Dort gibt das Kühlfluid einen Teil seiner Wärme an die Feststoffe im dortigen Wirbelbett ab, wodurch eine sehr ökonomische Wärmeausnutzung erreicht wird.

[0046] Um die Einspeisung von Mikrowellen in eine stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht 3, 3a effizienter zu gestalten und dabei die Mikrowellen-Quelle 7 gegen reflektierte Mikrowellenstrahlen zu schützen, ist die Mikrowellen-Quelle 7 erfundungsgemäß außerhalb der stationären oder zirkulierenden Wirbelschicht 3, 3a und der Wirbelschicht-Reaktoren 1, 1a angeordnet. Die Mikrowellen-Strahlung wird durch mindestens einen offenen Hohlleiter 5 in den Wirbelschicht-Reaktor 1, 1a eingespeist, wobei der Einstrahlwinkel der Mikrowellen um einen Winkel von 10° bis 50°, vorzugsweise 10° bis 20°, zur Hauptachse 11 des jeweiligen Wirbelschicht-Reaktors 1, 1a geneigt ist.

Beispiel (Golderrzöstung in einer zirkulierenden Wirbelschicht)

[0047] Die nachfolgende Tabelle zeigt typische Verfahrensparameter für eine Golderrzöstung. Zum Vergleich sind die Daten mit und ohne die erfundungsgemäße Einstrahlung der Mikrowellen aufgeführt. Die Mikrowellenfrequenz liegt in dem genannten Beispiel bei 915 MHz.

	Einheit	ohne Mikrowelle		mit Mikrowelle	
		Eintritt	Austritt	Eintritt	Austritt
Durchmesser des ZWS-Reaktors gemäß Fig. 2	mm	200		200	
Installierte Mikrowellenleistung	KW	0		2	
Golderz-Feed	kg/h	150		195	
Primärluft	°C	350		250	
	Nm ³ /h	30		30	
Oelverbrauch:	kg/h	0.80		0.77	
Sekundärluft	°C	525		425	
	Nm ³ /h	24		24	
Abbrand	kg/h		140		182
Röstgas, gesamt					
Durchsatz	Nm ³ /h		58		59
Temperatur	°C		700		600
Zusammensetzung, tr.					
CO ₂	Vol%		18.7		23.3
N ₂	Vol%		75.3		74.3
O ₂	Vol%		5.9		2.4
SO ₂	ppV		220		134.1

[0048] Aufgrund einer Durchsatzsteigerung um 30 % bei geringerem Ölverbrauch kann die Anlagenkapazität bei geringeren Emissionen durch den Einsatz von Mikrowellen, welche unter einem Neigungswinkel von 15° eingestrahlt werden, besonders gesteigert werden.

Bezugszeichenliste

1, 1a	Wirbelschicht-Reaktor
1c	Zwischenkammer
2	Leitung
3, 3a	Wirbelschicht, Wirbelbett
4	Gasverteiler
4a	Leitungen
4b	Verteilkammer
4c	Rost
5	Hohlleiter
6	Leitung, Sekundärbegasung
7	Mikrowellen-Quelle
8	Wärmetauscher
9	Leitung, Gasabzugsleitung
10	Austragsleitung
11	Hauptachse
12	Feststoff-Abscheider
13	Rückführleitung
14	Austragsleitung
15	Abzugsleitung
16	Abhitzekessel
17	Entstaubung
18	Kanal
19	Wehr, Trennwand
20	Öffnung
21	Wehr, Trennwand
31	Vorkammer
32	Zwischenkammer
33	Zwischenkammer
34	Kühlkammer
35	Kühleinrichtung
36	Leitung
37	Wärmetauscher

Patentansprüche

1. Verfahren zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen in einem Wirbelbett (3, 3a), welches sich in einem Wirbelschicht-Reaktor (1, 1a) befindet, bei dem Mikrowellenstrahlung durch mindestens einen Hohlleiter (5) in den Wirbelschicht-Reaktor (1, 1a) eingespeist wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Einstrahlwinkel der Mikrowellen um einen Winkel von 10° bis 50°, insbesondere 10° bis 20°, zu der Hauptachse (11) des Wirbelschicht-Reaktors (1, 1a) geneigt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasstrom durch denselben Hohlleiter (5) in den Wirbelschicht-Reaktor (1, 1a) eingespeist wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der durch den Hohlleiter (5) eingespeiste Gasstrom mit dem Wirbelbett (3, 3a) reagierende Gase enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der durch den Hohlleiter (5) eingespeiste Gasstrom zusätzlich für eine Fluidisierung des Wirbelbettes (3, 3a) genutzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wirbelbett (3, 3a) durch den eingespeisten Gasstrom zusätzlich Wärme zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Wirbelbett (3, 3a) durch den eingespeisten Gasstrom gekühlt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch den in den Hohlleiter (5) eingeführten Gasstrom Feststoff-Ablagerungen im Hohlleiter (5) vermieden werden.

DE 102 60 743 A1 2004.07.08

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor aus mindestens zwei Wirbelschicht-Reaktoren (**1, 1a**) besteht, die untereinander mit Wehren oder Trennwänden (**19, 21**) in der Weise abgetrennt sind, dass sich Feststoff als Wanderbett aus einem Wirbelschicht-Reaktor (**1**) in den benachbarten Wirbelschicht-Reaktor (**1a**) bewegen kann.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellen-Quelle (**7**) mit einer Sekundärbegasung (**6**) einer Ringleitung kombiniert wird und dass der Hohlleiter (**5**) gleichzeitig für die Sekundärbegasung verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Frequenz der Mikrowellenstrahlung zwischen 300 MHz und 30 GHz liegt, vorzugsweise bei den Frequenzen 435 MHz, 915 MHz und 2,45 GHz.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturen im Wirbelbett (**3, 3a**) zwischen 150 °C und 1200 °C liegen.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel-Froude-Zahl Fr_p im Hohlleiter (**5**) 0,1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 30, beträgt.

13. Anlage zum thermischen Behandeln von körnigen Feststoffen in einem Wirbelbett (**3, 3a**), insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, mit einem Wirbelschicht-Reaktor (**1, 1a**), einer außerhalb des Wirbelschicht-Reaktors (**1, 1a**) angeordneten Mikrowellen-Quelle (**7**) und einem Hohlleiter (**5**) zum Einspeisen der Mikrowellenstrahlung in den Wirbelschicht-Reaktor (**1**), dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlleiter (**5**) um einen Winkel von 10° bis 50°, insbesondere 10° bis 20°, zu der Hauptachse (**11**) des Wirbelschicht-Reaktors (**1, 1a**) geneigt ist.

14. Anlage nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlleiter (**5**) einen rechteckigen oder runden Querschnitt aufweist, dessen Abmessungen insbesondere an die verwendete Frequenz der Mikrowellenstrahlung angepasst sind.

15. Anlage nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlleiter (**5**) eine Länge von 0,1 m bis 10 m aufweist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig.1

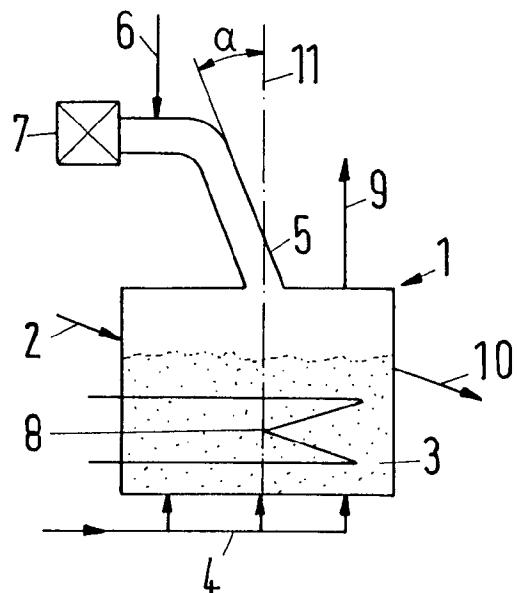


Fig.2

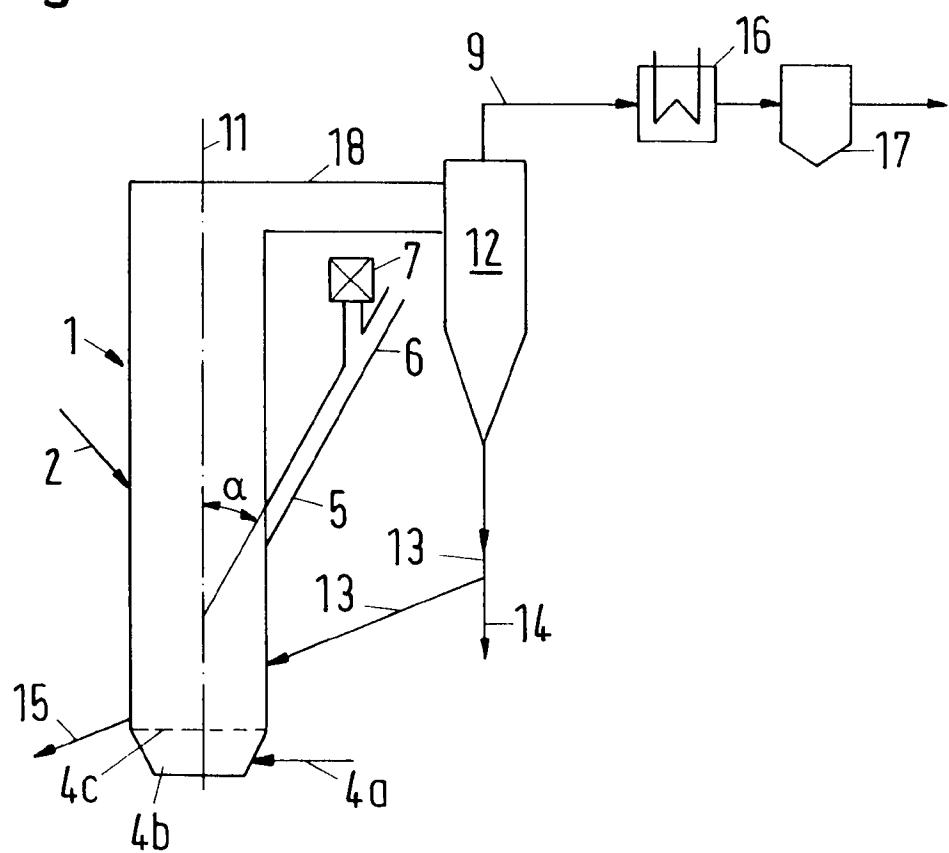


Fig.3

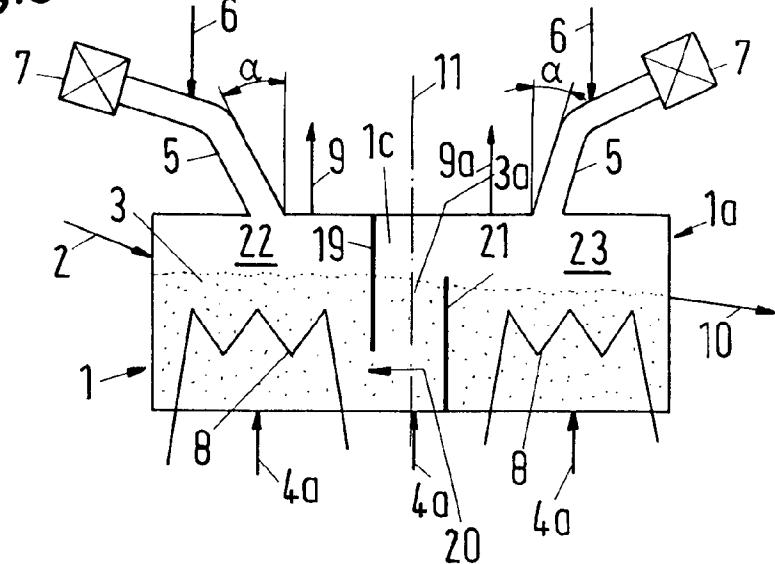


Fig. 4

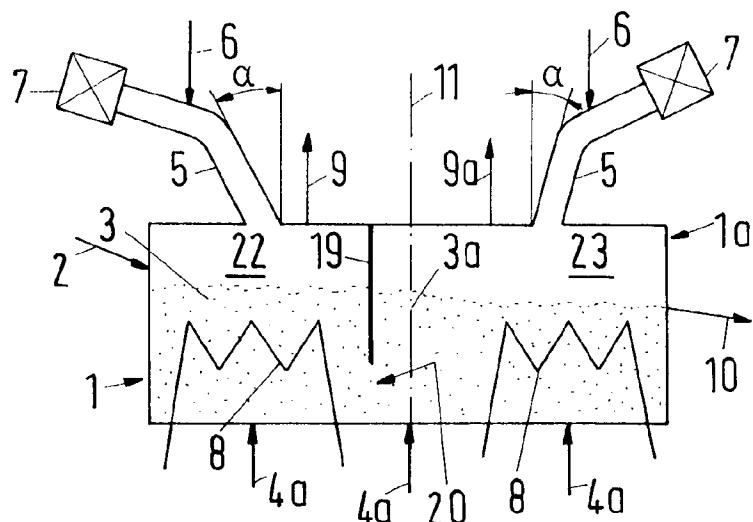


Fig.5

